

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2004 年 8 月 5 日 (05.08.2004)

PCT

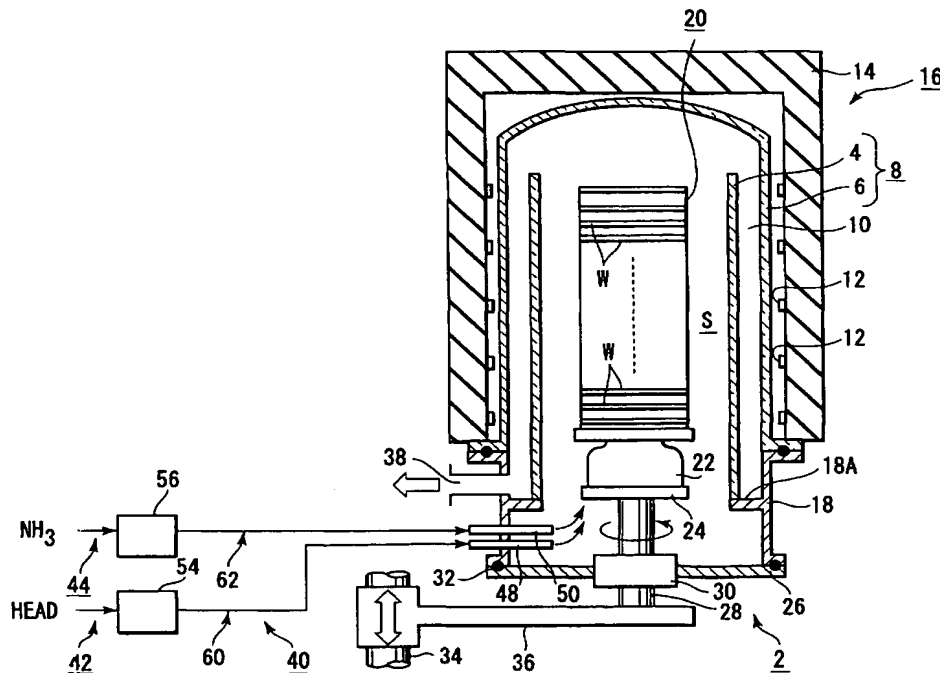
(10) 国際公開番号  
WO 2004/066377 A1

- (51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01L 21/318, C23C 16/34
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000370
- (22) 国際出願日: 2004 年 1 月 19 日 (19.01.2004)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2003-016659 2003 年 1 月 24 日 (24.01.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東京エレクトロン株式会社 (TOKYO ELECTRON LIMITED) [JP/JP]; 〒1078481 東京都港区赤坂五丁目 3 番 6 号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加藤 寿 (KATO, Hitoshi) [JP/JP]. 織戸 康一 (ORITO, Koichi) [JP/JP].
- (74) 代理人: 鈴江 武彦, 外 (SUZUYE, Takehiko et al.); 〒1000013 東京都千代田区霞が関 3 丁目 7 番 2 号 鈴栄特許綜合法律事務所内 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG,

[続葉有]

(54) Title: METHOD OF CVD FOR FORMING SILICON NITRIDE FILM ON SUBSTRATE

(54) 発明の名称: 被処理基板上にシリコン窒化膜を形成するCVD方法



(57) Abstract: A method of CVD for forming a silicon nitride film on substrate (W), comprising the step of accommodating substrate (W) in treating vessel (8) and heating the same to a treating temperature and the step of feeding a treating gas containing hexaethylaminodisilane gas and ammonia gas onto the substrate (W) heated to a treating temperature so as to deposit a silicon nitride film on the substrate (W).

[続葉有]



KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(57) 要約: このCVD方法では、被処理基板(W)上にシリコン窒化膜を形成する。この方法は、基板(W)を処理容器(8)内に収納して処理温度に加熱する工程と、処理温度に加熱された基板(W)に対してヘキサエチルアミノジシランガスとアンモニアガスとを含む処理ガスを供給し、基板(W)上にシリコン窒化膜を堆積する工程と、を含む。

## 明 細 書

被処理基板上にシリコン窒化膜を形成するCVD方法

技術分野

本発明は、半導体処理において、被処理基板上にシリコン窒化膜を形成するCVD方法に関する。ここで、半導体処理とは、半導体ウエハやLCD(Liquid crystal display)やFPD(Flat Panel Display)用のガラス基板などの被処理基板上に半導体層、絶縁層、導電層などを所定のパターンで形成することにより、該被処理基板上に半導体デバイスや、半導体デバイスに接続される配線、電極などを含む構造物を製造するために実施される種々の処理を意味する。

背景技術

半導体デバイスの絶縁膜として、 $\text{SiO}_2$ 、PSG(Phospho Silicate Glass)、P(プラズマ) -  $\text{SiO}$ 、P(プラズマ) -  $\text{SiN}$ 、SOG(Spin On Glass)、 $\text{Si}_3\text{N}_4$ (シリコン窒化膜)などの材料が用いられる。

例えば、特開平11-172439号公報には、半導体ウエハの表面上にシリコン酸化膜やシリコン窒化膜を熱CVD(Chemical Vapor Deposition)により形成する方法が開示される。このような熱CVDでは、シリコン含有ガスとして、モノシラン( $\text{SiH}_4$ )やジクロルシラン( $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ )やヘキサクロロジシラン( $\text{Si}_2\text{Cl}_6$ )、ビスターシヤルブチルアミノシラン(BTBAS)などのシラン系ガスが使用される。

具体的には、例えばシリコン酸化膜を堆積する場合、 $\text{Si}$

$\text{H}_4 + \text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{N}_2\text{O}$ 、或いは  $\text{TEOS}$ （テトラエチルオルソシリケート）+  $\text{O}_2$  などのガスの組み合わせが使用される。また、シリコン窒化膜を堆積する場合、 $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{NH}_3$  或いは  $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + \text{NH}_3$  などのガスの組み合わせが使用される。

しかし、本発明者らによれば、後述するように、従来のこの種の成膜方法で形成された絶縁膜は、その後に行うクリーニング処理において問題を生じることが見出されている。即ち、従来の成膜方法で成膜処理温度を下げた場合、その後に行うクリーニング処理において、絶縁膜のエッチングレートが高くなり、膜厚の制御性が悪くなる。

#### 発明の開示

本発明は、被処理基板上にシリコン窒化膜を形成する  $\text{CVD}$  方法であって、比較的低い処理温度で成膜しても、その後に行うクリーニング処理におけるシリコン窒化膜の膜厚の制御性を良好に維持することができる、 $\text{CVD}$  方法を提供することを目的とする。

本発明の第1の視点は、被処理基板上にシリコン窒化膜を形成する  $\text{CVD}$  方法であって、

前記基板を処理容器内に収納して処理温度に加熱する工程と、

前記処理温度に加熱された前記基板に対してヘキサエチルアミノジシランガスとアンモニアガスとを含む処理ガスを供給し、前記基板上にシリコン窒化膜を堆積する工程と、  
を具備する。

本発明の第2の視点は、被処理基板上にシリコン窒化膜を形成するCVD方法であって、

前記基板を処理容器内に収納して処理温度に加熱する工程と、

前記処理温度に加熱された前記基板に対してヘキサエチルアミノジシランガスを含む第1処理ガスとアンモニアガスを含む第2処理ガスとを交互に複数回供給し、前記基板上にシリコン窒化膜を堆積する工程と、ここで、前記第2処理ガスはプラズマ化により励起した状態で供給することと、を具備する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の第1の実施形態に係る成膜装置（縦型CVD装置）を示す断面図。

図2は、処理条件を種々変更して堆積したシリコン窒化膜とエッチングレートとの関係を示すグラフ。

図3は、本発明の第2の実施形態に係る成膜装置（縦型CVD装置）を示す断面図。

図4は、図3図示の装置の一部を示す横断平面図。

図5は、第2の実施形態における第1及び第2処理ガスの供給のタイミングを示すタイミングチャート。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明者らは、本発明の開発の過程において、シリコン酸化物膜やシリコン窒化膜を熱CVDで形成する従来の方法について研究を行った。その結果、以下に述べるような知見を得た。

半導体集積回路の配線などの更なる高微細化及び高集積化に伴って、シリコン酸化膜やシリコン窒化膜もより薄膜化が進んでいる。熱CVDの成膜処理時の温度に関しても、下層にすでに形成されている各種の膜の電気的特性を維持する必要から、より低温化が進んでいる。例えば、シリコン窒化膜を熱CVDにより堆積する場合、従来は760℃程度の高温の処理温度を使用する。最近では、シリコン窒化膜を熱CVDにより堆積する場合、600℃程度の処理温度を使用する場合もある。

また、絶縁膜を形成した後、絶縁膜の表面に有機物やパーティクルなどの汚染物が付着する可能性がある。従って、絶縁膜上に別の薄膜を形成する前に、この汚染物を除去する目的で、クリーニング処理を行う場合がある。このクリーニング処理では、半導体ウエハを希フッ酸などのクリーニング液に浸漬させる。これにより、絶縁膜の表面をエッチングしてその表面を非常に薄く削り取り、汚染物を除去する。

シリコン窒化膜からなる絶縁膜を例えば760℃程度の高い処理温度の熱CVDで成膜した場合、絶縁膜のクリーニング時のエッチングレートはかなり小さい。このため、クリーニング時にこの絶縁膜が過度に削り取られることがなく、膜厚の制御性が良い状態でクリーニング処理を行うことができる。

しかし、シリコン窒化膜からなる絶縁膜を例えば600℃程度の低い処理温度の熱CVDで成膜した場合、絶縁膜のクリーニング時のエッチングレートはかなり大きい。このため、

クリーニング時にこの絶縁膜が過度に削り取られることがあり、クリーニング処理時の膜厚の制御性が劣ってしまう。

これに対して、シリコン窒化膜の熱CVDにおいて、ヘキサエチルアミノジシランを原料として使用すると、クリーニング時のエッチングレートを小さくすることができる。即ち、クリーニング時にシリコン窒化膜が過度に削り取られることがなく、膜厚の制御性が良い状態でクリーニング処理を行うことができる。

以下に、このような知見に基づいて構成された本発明の実施の形態について図面を参照して説明する。なお、以下の説明において、略同一の機能及び構成を有する構成要素については、同一符号を付し、重複説明は必要な場合にのみ行う。

#### (第1の実施形態)

図1は、本発明の第1の実施形態に係る成膜装置（縦型CVD装置）を示す断面図である。この成膜装置2は、シリコン系材料ガスであるヘキサエチルアミノジシラン〔 $C_{12}H_{36}N_6Si_2$ 〕（以下、HEADとも称す）ガスと $NH_3$ ガスとを含む処理ガスを用いてシリコン窒化膜（以下、SiNとも称す）を堆積するように構成される。

成膜装置2は内筒4及び外筒6を有する2重管構造の処理容器8を含む。内筒4及び外筒6は共に石英製の円筒体からなり、これらは所定の間隙10を介して同心円状に配置される。処理容器8の外側は、電気ヒータなどのヒータ12と断熱材14を備えた加熱炉16により覆われる。ヒータ12は断熱材14の内面に全面に亘って配設される。

処理容器 8 の下端は、例えばステンレススチール製の筒体状のマニホールド 18 によって支持される。内筒 4 の下端は、マニホールド 18 の内壁より内側へ突出させたリング状の支持板 18 A により支持される。マニホールド 18 の下端開口を通して、石英製のウエハボート 20 が昇降され、これにより、処理容器 8 に対してウエハボート 20 がロード／アンロードされる。

ウエハボート 20 には、被処理基板として、多数枚の半導体ウエハ W が多段に載置される。例えば、本実施形態の場合において、ウエハボート 20 には、150 枚程度の直径が 200 mm の製品ウエハと、20 枚程度のダミーウエハとが略等ピッチで多段に支持可能となる。即ち、ウエハボート 20 には全体で 170 枚程度のウエハを収容できる。

ウエハボート 20 は、回転テーブル 24 上に石英製の保温筒 22 を介して載置される。回転テーブル 24 は、マニホールド 18 の下端開口を開閉する蓋体 26 を貫通する回転軸 28 上に支持される。

回転軸 28 の貫通部には、例えば磁性流体シール 30 が介設され、回転軸 28 を気密にシールしつつ回転可能に支持する。蓋体 26 の周辺部とマニホールド 18 の下端部には、例えば O リングなどよりなるシール部材 32 が介設され、処理容器 8 内のシール性を保持する。

回転軸 28 は、例えばボートエレベータなどの昇降機構 34 に支持されたアーム 36 の先端に取り付けられる。昇降機構 34 により、ウエハボート 20 及び蓋体 26 などが一体的



に昇降される。マニホールド 18 の側部には、内筒 4 と外筒 6 との間の間隙 10 の底部から容器内の雰囲気気を排出する排気口 38 が形成される。排気口 38 には、真空ポンプなどを配設した真空排気系（図示せず）が接続される。

マニホールド 18 の側部には、内筒 4 内に所定の処理ガスを供給するためのガス供給部 40 が接続される。ガス供給部 40 は、シリコン含有ガスを含む第 1 処理ガスを供給する第 1 供給系 42 と窒化ガスを含む第 2 処理ガスを供給する第 2 供給系 44 とを含む。ここでは、シリコン含有ガスとして H E A D が用いられ、窒化ガスとしては N H<sub>3</sub> ガスが用いられる。第 1 及び第 2 処理ガスには、必要に応じて適当な量のキャリアガスが混合されるが、以下では、説明を容易にするため、キャリアガスについては言及しない。

第 1 及び第 2 ガス供給系 40、42 は、マニホールド 18 の側壁を貫通して設けられた直線状のノズル 48、50 を夫々有する。各ガスノズル 48、50 には第 1 及び第 2 処理ガス流路 60、62 が夫々接続される。ガス流路 60、62 には、第 1 及び第 2 処理ガスを夫々流量制御しつつ供給できるように、マスフローコントローラのような流量制御器 54、56 が夫々配設される。本実施形態において、処理容器 8 の内筒 4 の内径は 240 mm 程度、高さは 1300 mm 程度の大きさであり、処理容器 8 の容積は略 110 リットル程度である。

次に、以上のように構成された装置を用いて行なわれる第 1 の実施形態に係る成膜方法について説明する。

まず、ウエハポートがアンロード状態で成膜装置が待機状態の間、処理容器 8 内を処理温度、例えば 450℃程度に維持する。一方、処理容器 8 外において、ウエハポート 20 上に、例えば 150 枚の製品ウエハ W と 20 枚のダミーウエハとを移載する。このようにウエハ W などを保持した常温のウエハポート 20 を、蓋体 26 を持ち上げることにより、処理容器 8 の下方からその内部にロードする。そして、蓋体 26 により、処理容器 8 のマニホールド 18 の下端開口を閉じることにより容器 8 内を密閉する。

次に、処理容器 8 内を真空引きして所定の処理圧力、例えば 106 Pa (0.8 Torr) 程度に維持する。また、ウエハ温度を上昇させて成膜用の処理温度、例えば 450℃程度に安定するまで待機する。

次に、HEAD ガスを含む第 1 処理ガスと NH<sub>3</sub> ガスを含む第 2 処理ガスとを、夫々流量制御しつつガス供給部 40 の各ノズル 48、50 から供給する。両ガスは処理容器 8 の下部に夫々供給されて混合され、処理空間 S を上昇しつつ反応してウエハ W の表面にシリコン窒化膜の薄膜を堆積する。処理空間 S を上昇した処理ガスは、処理容器 8 内の天井部で折り返して内筒 4 と外筒 6 との間の間隙 10 を流下し、排気口 38 から処理容器 8 外へ排気される。

この際、成膜時の処理温度は、好ましくは 400～600℃、より好ましくは 430～550℃に設定される。HEAD ガスの流量に対する NH<sub>3</sub> ガスの流量の比は、好ましくは 30～200、より好ましくは 50～200 に設定される。NH

3 ガスの流量は、好ましくは10～3000 s c c m、より好ましくは1000～2000 s c c mに設定される。処理圧力は、好ましくは27～1333 P a (0.2～10 T o r r)、より好ましくは27～133.3 P a (0.2～1.0 T o r r)に設定される。

このようにして形成された第1の実施形態に係るシリコン窒化膜は、処理温度が低いにもかかわらず、その表面のクリーニング処理時に用いられる希フッ酸に対するエッチングレートが小さい。即ち、第1の実施形態に係るシリコン窒化膜によれば、クリーニング処理時に過度に削り取られることを防止して、その膜厚の制御性を向上させることが可能となる。なお、条件によっては、第1の実施形態に係るシリコン窒化膜の希フッ酸に対するエッチングレートは、ジクロロシランとNH<sub>3</sub>ガスとを用いて760℃程度の処理温度で熱CVDにより形成したシリコン窒化膜のそれよりも小さくすることができる。

第1の実施形態に係るシリコン窒化膜の評価を行うため、実験を行った。ここで、処理温度、ガス流量（ガス流量比）、処理圧力など処理条件を種々変更してシリコン窒化膜を成膜して、その希フッ酸に対するエッチングレートを測定した。また、比較例として、ヘキサクロロジシラン（以下、HCDとも称す）を用いて成膜したシリコン窒化膜（一部にエチレンガスを含む）についても同様な実験を行った。

図2は、処理条件を種々変更して堆積したシリコン窒化膜とエッチングレートとの関係を示すグラフである。図2にお

いて、エッチングレートは、基準値（特性 A 参照）を 1 とした時の比である正規化エッチングレートにより表される。この基準値（特性 A 参照）は、アンモニアガスとジクロロシラン（DCS）とを用いて処理温度を 760℃（従来の成膜方法）に設定して成膜したシリコン窒化膜のエッチングレートである。

図 2 中の特性 B は、HCD と NH<sub>3</sub> とを用いて処理温度 600℃で成膜した場合を示す。この場合、ガス種の違いもあるが、特性 A と比較して温度が 160℃程度低いことから、SiN 膜の正規化エッチングレートは 5.01 にまで上昇した。即ち、この結果は、SiN 膜がクリーニング処理時に過度に削り取られることを意味し、好ましくなくものであった。

図 2 中の特性 C は、HCD と NH<sub>3</sub> とを用いて（エチレンガスも一部加える）、処理温度 450℃で成膜した場合を示す。この場合、特性 B と比較して温度が更に 150℃程度低いことから、SiN 膜の正規化エッチングレートは 21.75 まで上昇した。これは、極端に膜質が劣化していることを意味し、非常に好ましくないものであった。

一方、図 2 中の特性 D は、HEAD と NH<sub>3</sub> とを用いて、処理温度 550℃で成膜した場合を示す。この場合、SiN 膜の正規化エッチングレートは 0.10 程度であった。この値は、特性 A の 1 / 10 程度まで小さく、非常に好ましいものであった。

図 2 中の特性 E 及び特性 F は、HEAD と NH<sub>3</sub> を用いて更に処理温度を 450℃及び 430℃へ低下させて成膜した

場合を示す。これらの場合、SiN膜の正規化エッチングレートは夫々0.67程度及び1.44程度であった。特性E及び特性Fは、特性Dの場合程良好ではないが、特性Aと略同程度の特性を示しており、特性Eと特性Fも共に好ましいものであった。

更に、HEADとNH<sub>3</sub>を用いて処理温度350℃で成膜処理を行ったところ、この時の膜質はSiO<sub>2</sub>がほとんどの成分を占めており、SiN膜は形成できなかった。

以上の結果より、特性D～特性Fに示すように、処理温度を430～550℃の範囲まで低下させても、従来、DCSガスを用いて760℃の温度で形成していたSiN膜と略同等、或いはそれ以下のエッチングレートのSiN膜を得られることが判明した。また特性D～特性Fの各SiN膜の膜質を分析したところ、特性FのSiN膜は、窒素の混入量の点で、特性D及び特性EのSiN膜よりも膜質が若干劣っていた。従って、SiN膜の膜質も考慮すると、処理温度は450～550℃の範囲内が好ましいものであることが判明した。

また、特性D～特性Fにおいて、ガス流量に関してはHEADガスは10sccm～30sccmの範囲で変化させているのに対して、NH<sub>3</sub>ガスは900sccmで固定した。このように、NH<sub>3</sub>ガスの流量はHEADガスの30～90倍の範囲内で変化させても、エッチングレートが小さくて、且つ膜質が良好なSiN膜を形成できた。

また、処理圧力に関しては、特性D～特性Fに示すように、27Pa(0.2Torr)～106Pa(0.8Torr)

r) の範囲内で変化させても、良好な SiN 膜を得られた。更に、1330 Pa (10 Torr) 程度まで処理圧力を増加させて評価を行ったところ、この場合にもエッチングレートが低くて膜質が良好な SiN 膜を得られた。

(第2の実施形態)

図3は、本発明の第2の実施形態に係る成膜装置(縦型 CVD 装置)を示す断面図である。図4は、図3図示の装置の一部を示す横断平面図である。この成膜装置130は、ヘキサエチルアミノジシラン(HEAD)ガスを含む第1処理ガスと NH<sub>3</sub> ガスを含む第2処理ガスとを交互に供給してシリコン窒化膜を堆積するように構成される。

プラズマ処理装置130は、下端が開口された有天井の円筒体状の処理容器132を有する。処理容器132の全体は、例えば石英により形成される。処理容器132内の天井には、石英製の天井板134が配設されて封止される。処理容器132の下端開口には、例えばステンレススチールにより円筒体状に成形されたマニホールド136がOリングなどのシール部材138を介して連結される。

処理容器132の下端は、例えばステンレススチール製の筒体状のマニホールド136によって支持される。マニホールド136の下端開口を通して、石英製のウエハボート140が昇降され、これにより、処理容器132に対してウエハボート140がロード/アンロードされる。ウエハボート140には、被処理基板として、多数枚の半導体ウエハWが多段に載置される。例えば、本実施形態の場合において、ウエ

ハポート 140 の支柱 140A には、例えば 60 枚程度の直径が 300 mm のウエハ W が略等ピッチで多段に支持可能となる。

ウエハポート 140 は、石英製の保温筒 142 を介してテーブル 144 上に載置される。テーブル 144 は、マニホールド 136 の下端開口を開閉する例えばステンレススチール製の蓋体 146 を貫通する回転軸 148 上に支持される。

回転軸 148 の貫通部には、例えば磁性流体シール 150 が介設され、回転軸 148 を気密にシールしつつ回転可能に支持する。蓋体 146 の周辺部とマニホールド 136 の下端部には、例えばリングなどよりなるシール部材 152 が介設され、容器内のシール性を保持する。

回転軸 148 は、例えばポートエレベータなどの昇降機構 154 に支持されたアーム 156 の先端に取り付けられる。昇降機構 154 により、ウエハポート 140 及び蓋体 146 などが一体的に昇降される。なお、テーブル 144 を蓋体 146 側へ固定して設け、ウエハポート 140 を回転させることなくウエハ W の処理を行うようにしてもよい。

マニホールド 136 の側部には、処理容器 132 内に所定の処理ガスを供給するためのガス供給部が接続される。ガス供給部は、HEAD を含む第 1 処理ガスを供給する第 1 供給系 160 と  $\text{NH}_3$  ガスを含む第 2 処理ガスを供給する第 2 供給系 162 とを含む。第 1 及び第 2 処理ガスには、必要に応じて適当な量のキャリアガスが混合されるが、以下では、説明を容易にするため、キャリアガスについては言及しない。

具体的には、第1供給系160は、マニホールド136の側壁を内側へ貫通して上方向へ屈曲されて延びる石英管よりなる2本の第1ノズル164を有する（図4参照）。各第1ノズル164には、その長さ方向（上下方向）に沿って且つウエハポート140上のウエハWの全体に亘るように複数のガス噴射孔164Aが所定の間隔を隔てて形成される。各ガス噴射孔164Aは、ウエハポート140上の複数のウエハWに対して平行なガス流を形成するように、水平方向に略均一に第1処理ガスを供給する。なお、第1ノズル164は2本でなく、1本のみ設けるようにしてもよい。

第2供給系162も、マニホールド136の側壁を内側へ貫通して上方向へ屈曲されて延びる石英管よりなる第2ノズル164を有する。第2ノズル164には、その長さ方向（上下方向）に沿って且つウエハポート140上のウエハWの全体に亘るように複数のガス噴射孔166Aが所定の間隔を隔てて形成される。各ガス噴射孔166Aは、ウエハポート140上の複数のウエハWに対して平行なガス流を形成するように、水平方向に略均一に第1処理ガスを供給する。ガス噴射孔166Aの直径は例えば0.4mm程度である。

処理容器132の側壁の一部には、その高さ方向に沿ってプラズマ生成部168が配設される。プラズマ生成部168に対向する処理容器132の反対側には、この内部雰囲気を真空排気するため、処理容器132の側壁を、例えば上下方向へ削りとることによって形成した細長い排気口170が配設される。



具体的には、プラズマ生成部 168 は、処理容器 132 の側壁を上下方向に沿って所定の幅で削りとることによって形成した上下に細長い開口 172 を有する。開口 172 は、処理容器 132 の外壁に気密に溶接接合された石英製のカバー 174 により覆われる。カバー 174 は、処理容器 132 の外側に突出するように断面凹部状をなし、且つ上下に細長い形状を有する。

この構成により、処理容器 132 の側壁から突出し且つ一侧が処理容器 132 内へ開口するプラズマ生成部 168 が形成される。即ち、プラズマ生成部 168 の内部空間は、処理容器 132 内に連通する。開口 172 は、ウエハポート 140 に保持される全てのウエハ W を高さ方向においてカバーできるように上下方向に十分に長く形成される。

カバー 174 の両側壁の外側面には、その長さ方向（上下方向）に沿って互いに対向するようにして細長い一対の電極 176 が配設される。電極 176 にはプラズマ発生用の高周波電源 178 が給電ライン 180 を介して接続される。電極 176 に例えば 13.56 MHz の高周波電圧を印加することにより、一対の電極 176 間にプラズマを励起するための高周波電界が形成される。なお、高周波電圧の周波数は 13.56 MHz に限定されず、他の周波数、例えば 400 kHz などを用いてもよい。

第 2 ノズル 166 は、ウエハポート 140 上の最下レベルのウエハ W よりも下の位置で、処理容器 132 の半径方向外方へ屈曲される。その後、第 2 ノズル 166 は、プラズマ生

成部 1 6 8 内の一番奥（処理容器 1 3 2 の中心より一番離れた部分）の位置で、垂直に起立する。第 2 ノズル 1 6 6 は、図 4 にも示すように、一对の対向する電極 1 7 6 に挟まれた領域（高周波電界が最も強い位置）、即ち主たるプラズマが実際に発生するプラズマ発生領域 P S よりも外側へ離れた位置に設置される。第 2 ノズル 1 6 6 のガス噴射孔 1 6 6 A から噴射された N H<sub>3</sub> ガスを含む第 2 処理ガスは、プラズマ発生領域 P S に向けて噴射され、ここで励起（分解或いは活性化）され、その状態でウエハポート 1 4 0 上のウエハ W に供給される。

カバー 1 7 4 の外側には、これを覆うようにして例えば石英よりなる絶縁保護カバー 1 8 2 が取り付けられる。絶縁保護カバー 1 8 2 の内側であって電極 1 7 6 と対向する部分には、冷媒通路 1 8 4 よりなる冷却機構 1 8 6 が配設される。冷媒通路 1 8 4 に、冷媒として例えば冷却された窒素ガスを流すことにより電極 1 7 6 が冷却される。なお、絶縁保護カバー 1 8 2 の外側には、これを覆って高周波の漏洩を防ぐためにシールド（図示せず）が配設される。

プラズマ生成部 1 6 8 の開口 1 7 2 の外側近傍、即ち開口 1 7 2 の外側（処理容器 1 3 2 内）の両側に、2 本の第 1 ノズル 1 6 4 が起立させて配設される。第 1 ノズル 1 6 4 に形成された各ガス噴射孔 1 6 4 A より処理容器 1 3 2 の中心方向に向けて H E A D ガスを含む第 1 処理ガスが噴射される。

一方、プラズマ生成部 1 6 8 に対向させて設けた排気口 1 7 0 には、これを覆うようにして石英よりなる断面コ字状に

成形された排気口カバー部材190が溶接により取り付けられる。排気口カバー部材190は、処理容器132の側壁に沿って上方に延び、処理容器132の上方にガス出口192が形成される。ガス出口192には、真空ポンプなどを配設した真空排気系（図示せず）が接続される。

処理容器132を包囲するように、処理容器132内の雰囲気及びウエハWを加熱するヒータ194が配設される。処理容器132内の排気口70の近傍には、ヒータ194を制御するための熱電対196（図4参照）が配設される。

次に、以上のように構成された装置を用いて行なわれる第2の実施形態に係る成膜方法について説明する。

まず、第1の実施形態と同様に、ウエハWを保持したウエハポート140を処理容器132内にロードする。次に、処理容器8内を真空引きして所定の処理圧力、例えば106 Pa（0.8 Torr）程度に維持する。また、ウエハ温度を上昇させて成膜用の処理温度、例えば400℃程度に安定するまで待機する。

次に、HEADガスを含む第1処理ガスとNH<sub>3</sub>ガスを含む第2処理ガスとを、夫々流量制御しつつ第1及び第2ノズル164、166から交互に供給する。具体的には、第1処理ガスは第1ノズル164のガス噴射孔164Aから、ウエハポート140上の複数のウエハWに対して平行なガス流を形成するように供給される。また、第2処理ガスは第2ノズル166のガス噴射孔164Aから、ウエハポート140上の複数のウエハWに対して平行なガス流を形成するように供

給される。両ガスはウエハW上で反応し、これによりウエハW上にシリコン窒化膜が形成される。

第2ノズル166のガス噴射孔164Aから供給された第2ガスは、一対の電極176間のプラズマ発生領域PSを通過する際に励起されて一部がプラズマ化される。この際、例えば、 $N^*$ 、 $NH^*$ 、 $NH_2^*$ 、 $NH_3^*$ などのラジカル（活性種）が生成される（記号「 $*$ 」はラジカルであることを示す）。これらのラジカルは、プラズマ生成部168の開口172から処理容器132の中心に向けて流れ出し、ウエハW相互間に層流状態で供給される。

上記ラジカルは、ウエハWの表面に付着しているHEADガスの分子と反応し、これによりウエハW上にシリコン窒化膜が形成される。なお、これとは逆に、ウエハWの表面にラジカルが付着している場所にHEADガスが流れてきた場合にも、同様な反応が生じ、ウエハW上にシリコン窒化膜が形成される。

図5は、第2の実施形態における第1及び第2処理ガスの供給のタイミングを示すタイミングチャートである。図5に示すように、第1及び第2処理ガスは交互に間欠的に供給され、その間には、真空引きにより処理容器132内に残留するガスを排除するパージ期間T3が設けられる。このようにして、第1及び第2処理ガスは交互に供給するサイクルを多数回繰り返す、サイクル毎に形成されるシリコン窒化膜の薄膜を積層することにより、最終的な厚さのシリコン窒化膜が得られる。

なお、ここでパージとは、処理容器 132 内に  $N_2$  ガスなどの不活性を流すこと及び／または処理容器 132 内を真空排気することにより、処理容器 132 内の残留ガスを除去することを意味する。第 2 の実施形態では、第 1 及び第 2 処理ガスを供給する際は、処理容器 132 内の真空排気を停止する。しかし、第 1 及び第 2 処理ガスの供給を、処理容器 132 内を真空排気しながら行う場合は、第 1 及び第 2 処理ガスの供給期間及びパージ期間の全てに亘って、処理容器 132 内の真空排気を継続させることができる。

図 5 において、HEAD ガスを含む第 1 処理ガスの供給期間  $T_1$  は約 1 ～ 60 秒、好ましくは約 1 ～ 20 秒、 $NH_3$  ガスを含む第 2 処理ガスの供給期間  $T_2$  は約 1 ～ 60 秒、好ましくは約 1 ～ 10 秒、パージ期間  $T_3$  は約 1 ～ 60 秒、好ましくは約 1 ～ 5 秒に設定される。換言すると、第 1 及び第 2 処理ガスの各回における供給量及び供給期間は、第 1 及び第 2 処理ガスを 1 回ずつ供給することにより得られるシリコン窒化膜の堆積厚さが、好ましくは 0.05 ～ 0.5 nm、より好ましくは 0.1 ～ 0.2 nm となるように設定される。従って、最終的なシリコン窒化膜の厚さが 10 ～ 30 nm とすれば、サイクル数は、好ましくは 20 ～ 600 回、より好ましくは 50 ～ 300 回というように大きな数となる。

なお、成膜時の処理温度は、好ましくは 300 ～ 600 °C、より好ましくは 350 ～ 550 °C に設定される。HEAD ガスの流量に対する  $NH_3$  ガスの流量の比は、好ましくは 30 ～ 200、より好ましくは 50 ～ 200 に設定される。一回

のサイクルにおける  $\text{NH}_3$  ガスの流量は、好ましくは  $10 \sim 3000 \text{ sccm}$ 、より好ましくは  $1000 \sim 2000 \text{ sccm}$  に設定される。処理圧力は、好ましくは  $27 \sim 1333 \text{ Pa}$  ( $0.2 \sim 10 \text{ Torr}$ )、より好ましくは  $27 \sim 133.3 \text{ Pa}$  ( $0.2 \sim 1.0 \text{ Torr}$ ) に設定される。

第2の実施形態に係る成膜方法によれば、第1の実施形態に比べて、シリコン窒化膜の特性を更に向上させることができる。実験において、同じ処理温度で成膜した場合、第2の実施形態に係るシリコン窒化膜は、第1の実施形態に係るシリコン窒化膜に比べて、希フッ酸に対するエッチングレートがより小さくなることが確認された。換言すれば、第2の実施形態に係る成膜方法によれば、低い処理温度で成膜した場合でも、第1の実施形態と同様に低いエッチングレートのシリコン窒化膜が得られる。このため、第2の実施形態に係る成膜方法では、処理温度を下げることができ、下地側の半導体デバイス構造に対する悪影響を低減することができる。

なお、上述の第1及び第2の実施形態では、成膜装置として縦型のバッチ式の成膜装置を例にとって説明した。しかし、これに限らず、横型のバッチ式の成膜装置、或いは被処理基板を1枚ずつ処理する枚葉式の成膜装置にも、本発明を適用することができる。

また、被処理基板としては、半導体ウエハに限定されず、ガラス基板やLCD基板などにも、本発明を適用することができる。

産業上の利用可能性

本発明によれば、被処理基板上にシリコン窒化膜を形成するCVD方法であって、比較的低い処理温度で成膜しても、その後に行うクリーニング処理におけるシリコン窒化膜の膜厚の制御性を良好に維持することができる、CVD方法を提供することができる。

## 請 求 の 範 囲

1. 被処理基板上にシリコン窒化膜を形成するCVD方法であって、

前記基板を処理容器内に収納して処理温度に加熱する工程と、

前記処理温度に加熱された前記基板に対してヘキサエチルアミノジシランガスとアンモニアガスとを含む処理ガスを供給し、前記基板上にシリコン窒化膜を堆積する工程と、  
を具備する。

2. 請求の範囲1に記載の方法において、

前記処理温度は400～600℃に設定される。

3. 請求の範囲1に記載の方法において、

前記ヘキサエチルアミノジシランガスの流量に対する前記アンモニアガスの流量の比は、30～200に設定される。

4. 請求の範囲1に記載の方法において、

前記シリコン窒化膜を堆積する際、前記処理容器内に前記処理ガスを供給しながら前記処理容器内を排気し、これにより、前記処理容器内が27～1333Paの処理圧力に設定される。

5. 請求の範囲1に記載の方法において、

前記処理容器は複数の被処理基板を上下に間隔を設けて積層した状態で収納するように構成され、前記複数の被処理基板は前記処理容器の周囲に配設されたヒータにより加熱される。

6. 被処理基板上にシリコン窒化膜を形成するCVD方法



であって、

前記基板を処理容器内に収納して処理温度に加熱する工程と、

前記処理温度に加熱された前記基板に対してヘキサエチルアミノジシランガスを含む第1処理ガスとアンモニアガスを含む第2処理ガスとを交互に複数回供給し、前記基板上にシリコン窒化膜を堆積する工程と、ここで、前記第2処理ガスはプラズマ化により励起した状態で供給することと、を具備する。

7. 請求の範囲6に記載の方法において、

各回において、前記第1処理ガスは1～60秒供給し、前記第2処理ガスは1～60秒供給する。

8. 請求の範囲6に記載の方法において、

前記第1及び第2処理ガスの各回における供給量及び供給期間は、前記第1及び第2処理ガスを1回ずつ供給することにより得られる前記シリコン窒化膜の堆積厚さが0.05～0.5nmとなるように設定される。

9. 請求の範囲6に記載の方法において、

前記第1処理ガスの供給と前記第2処理ガスの供給との間で、前記第1及び第2処理ガスを停止すると共に前記処理容器内を排気することにより、前記処理容器内のページを行う。

10. 請求の範囲6に記載の方法において、

前記処理温度は300～600℃に設定される。

11. 請求の範囲6に記載の方法において、

前記ヘキサエチルアミノジシランガスの流量に対する前記

アンモニアガスの流量の比は、30～200に設定される。

12. 請求の範囲6に記載の方法において、

前記第2処理ガスは、前記処理容器と連通する空間内で前記第2処理ガスの供給口と前記基板との間に配設されたプラズマ発生領域を通過する際に励起される。

13. 請求の範囲12に記載の方法において、

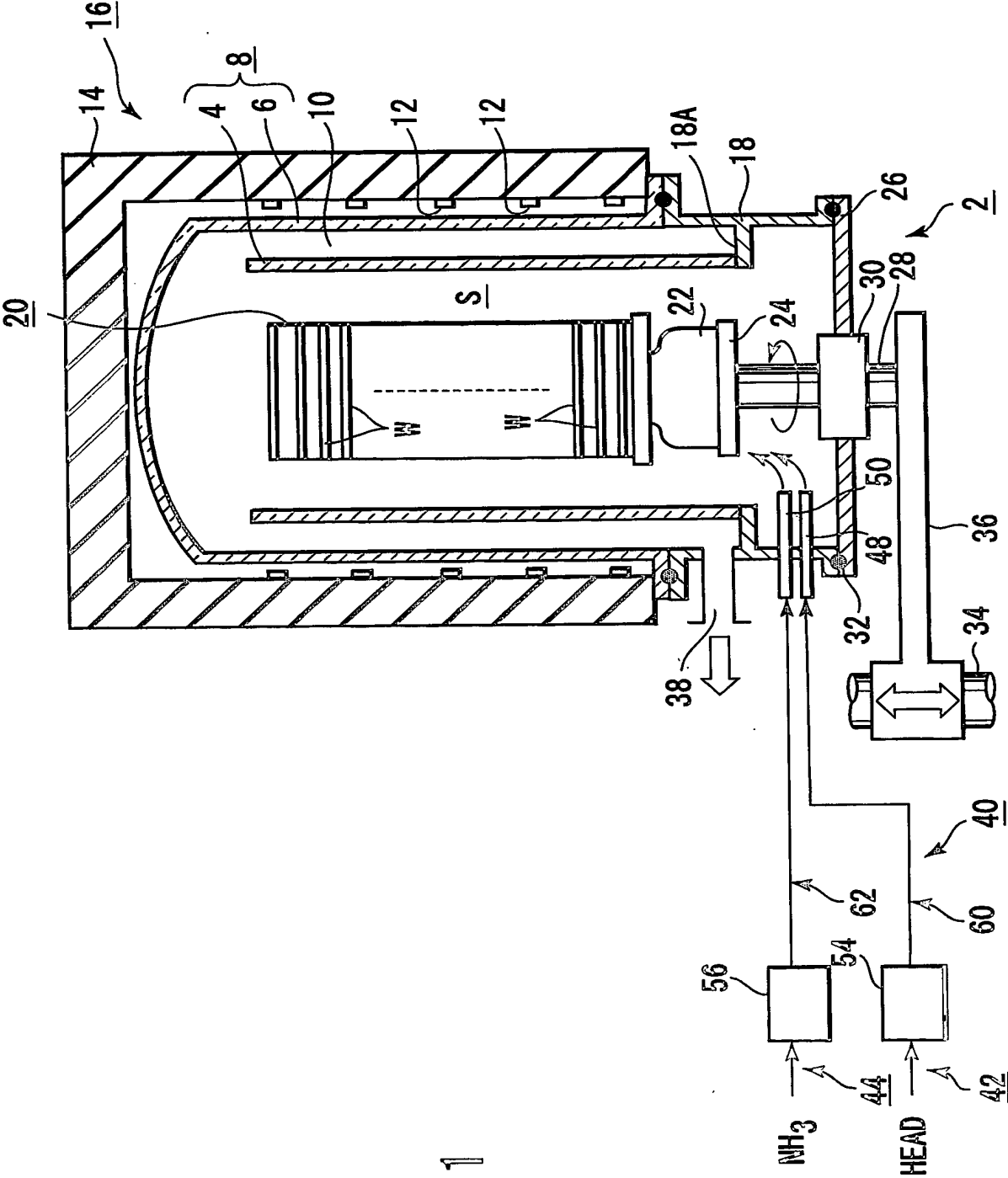
前記プラズマ発生領域は、前記処理容器に付設された電極及び高周波電源により、前記前記第2処理ガスの供給口と前記基板との間に形成される高周波電界を具備する。

14. 請求の範囲13に記載の方法において、

前記処理容器は複数の被処理基板を上下に間隔を設けて積層した状態で収納するように構成され、前記複数の被処理基板は前記処理容器の周囲に配設されたヒータにより加熱される。

15. 請求の範囲14に記載の方法において、

前記第1及び第2処理ガスは、前記複数の被処理基板に対して平行なガス流を形成するように前記複数の被処理基板に亘って上下方向に配列された、複数の第1ガス噴射孔及び複数の第2ガス噴射孔から夫々供給される。



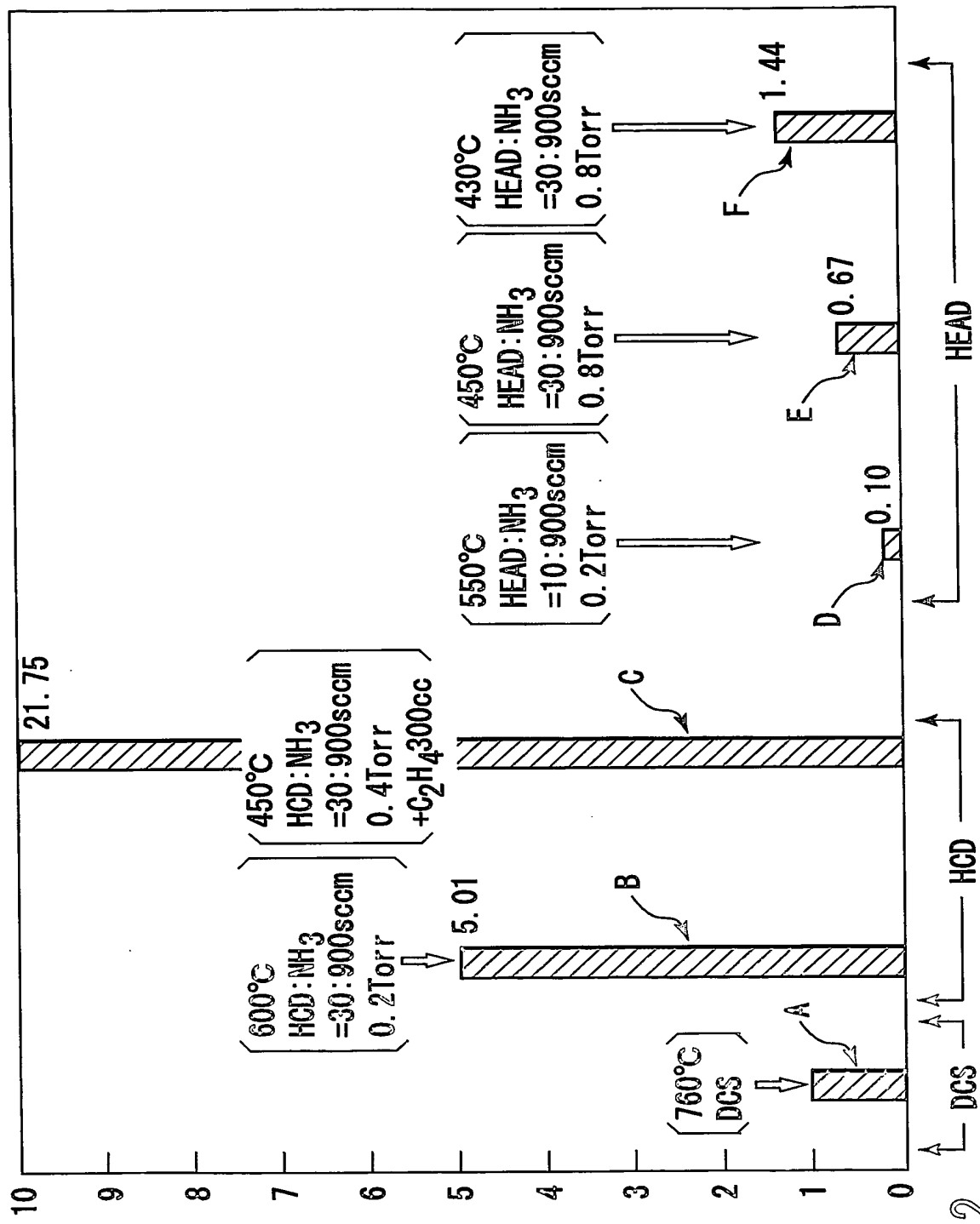


FIG. 2

3/4

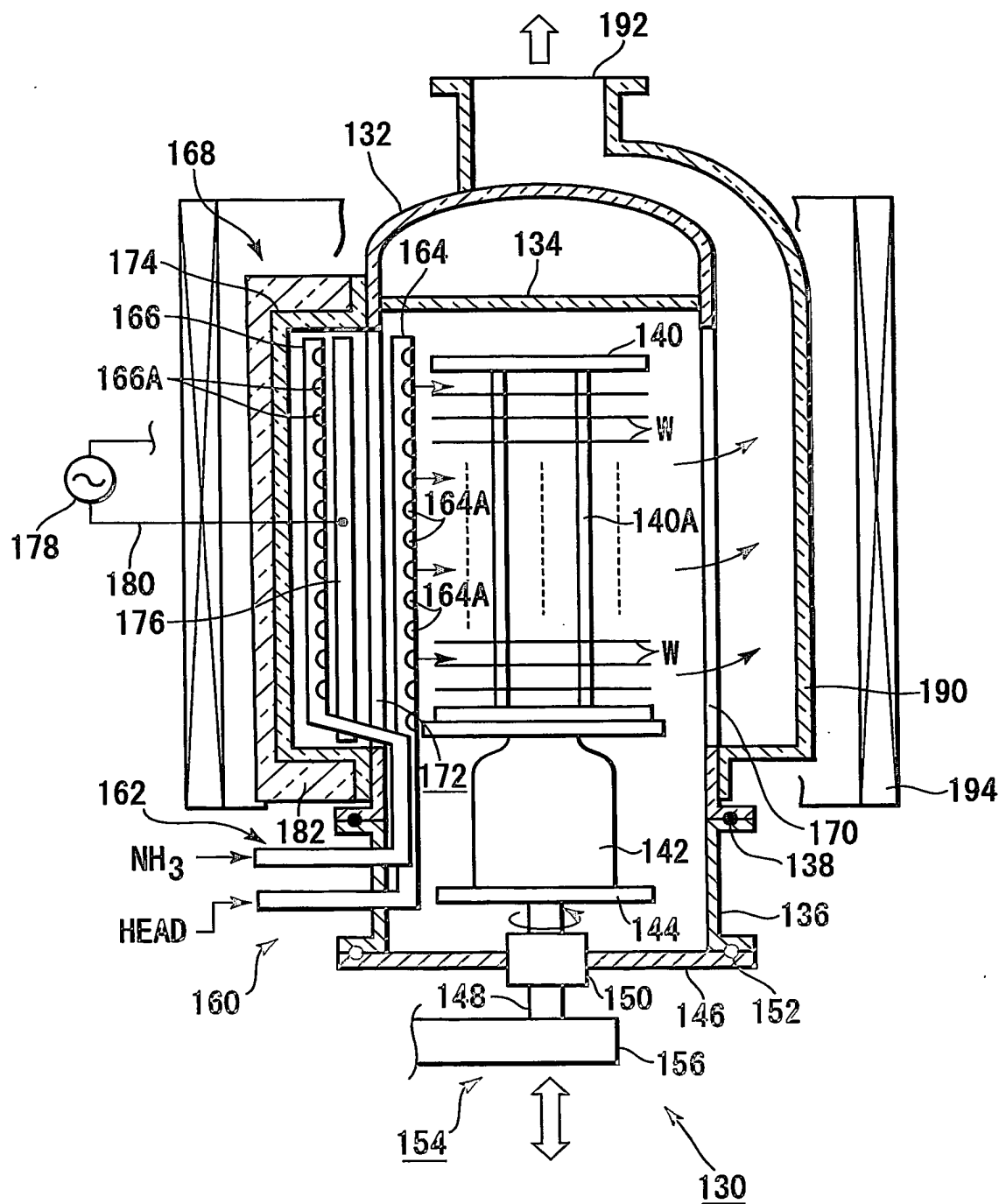


FIG. 3

4/4

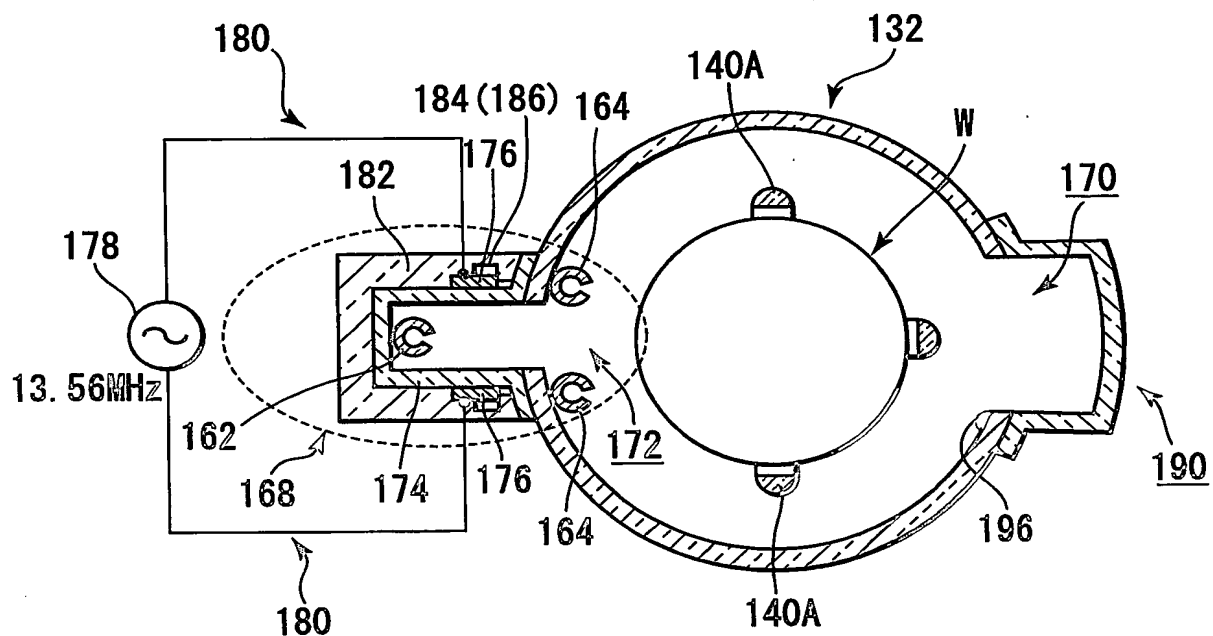


FIG. 4

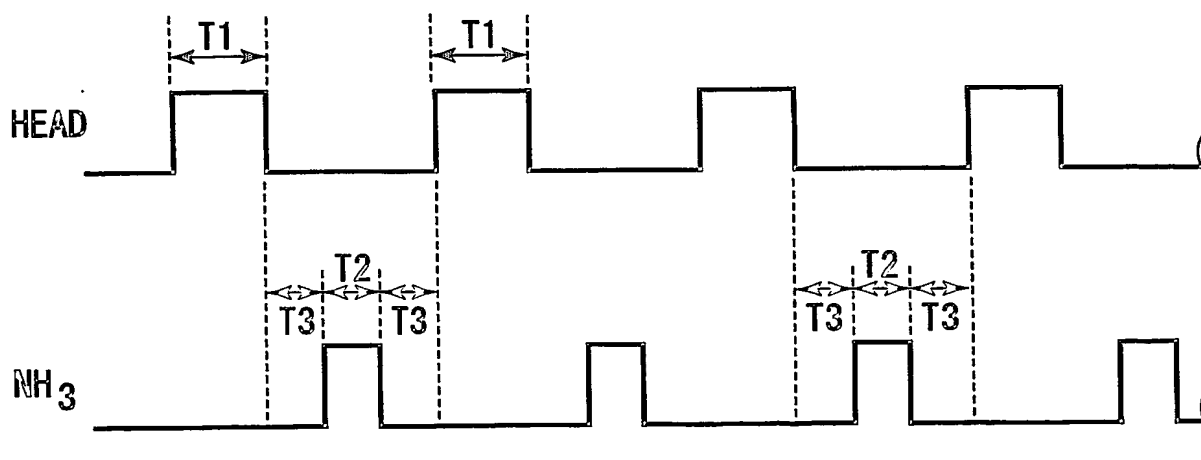


FIG. 5

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000370

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/318, C23C16/34

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01L21/318, C23C16/34

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 7-273106 A (Sony Corp.), 20 October, 1995 (20.10.95), Par. Nos. [0049] to [0055] (Family: none)	1-15
<u>P, X</u> <u>P, A</u>	WO 03/046253 A1 (AIR LIQUIDE), 05 June, 2003 (05.06.03), Description; page 9, line 20 to page 11, line 6 Description; page 9, line 20 to page 11, line 6 & JP 2003-168683 A Par. Nos. [0040] to [0050]	<u>1-5</u> <u>6-15</u>

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

07 April, 2004 (07.04.04)

Date of mailing of the international search report

20 April, 2004 (20.04.04)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 21/318, C23C 16/34

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> H01L 21/318, C23C 16/34

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-273106 A (ソニー株式会社), 1995. 10. 20 【0049】 - 【0055】 (ファミリーなし)	1-15
<u>P, X</u> P, A	WO 03/046253 A1 (AIR LIQUIDE), 2003. 06. 05 明細書 9 頁 2 0 行 - 1 1 頁 6 行 明細書 9 頁 2 0 行 - 1 1 頁 6 行 & JP 2003-168683 A, 【0040】 - 【0050】	<u>1-5</u> 6-15

☐ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献  
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

07. 04. 2004

国際調査報告の発送日

20. 4. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官 (権限のある職員)

和瀬田 芳正

4 R

2929

電話番号 03-3581-1101 内線 3469